

A7

**CERTIFICAT D'UTILITÉ \***

(21)

**N° 75 29032**

(54)

**Procédé de régénération de catalyseurs d'hydroconversions d'hydrocarbures.**

(51)

**Classification internationale (Int. Cl.<sup>2</sup>). C 10 G 35/06; B 01 J 23/96.**

(22)

**Date de dépôt ..... 19 septembre 1975, à 9 h.**

(33) (32) (31)

**Priorité revendiquée :**

(47)

**Date de la mise à la disposition du  
public du certificat d'utilité..... B.O.P.I. — «Listes» n. 15 du 15-4-1977.**

(71)

**Déposant : INSTITUT FRANÇAIS DU PETROLE, 4, avenue de Bois-Préau, 92502 Rueil-Malmaison.**

(72)

**Invention de : Bernard Juguin, Germain Martino et Jean Miquel.**

(73)

**Titulaire : *Idem* (71)**

(74)

**Mandataire :**

**Demande de certificat d'utilité résultant de la transformation de la demande de brevet  
déposée le 19 septembre 1975 (article 19 de la loi du 2 janvier 1968 et article 36 du  
du décret du 5 décembre 1968).**

**\* La présente publication n'a pas été précédée d'une publication de la demande correspondante.**

**U**

**Vente des fascicules à l'IMPRIMERIE NATIONALE, 27, rue de la Convention — 75732 PARIS CEDEX 15**

La présente invention concerne un procédé de régénération de catalyseurs utilisés pour la conversion d'hydrocarbures.

Elle s'applique notamment d'une part à la régénération de catalyseurs utilisés dans les réactions de reforming (reformage) et d'autre part à la régénération de catalyseurs utilisés dans les réactions de production d'hydrocarbures aromatiques de haute pureté.

Les réactions d'hydroconversion des hydrocarbures s'effectuent en général en présence de catalyseurs contenant un ou plusieurs métaux du groupe VIII et/ou d'autres métaux ou éléments utilisés tels quels ou sous forme de combinaisons diverses : halogénures, chalcogénures, azotates, azotites, oxydes, etc... jouant le rôle d'agents sélectivants et stabilisants ; ces réactions constituent des procédés couramment utilisés dans l'industrie. Dans ces procédés, on met en contact avec le catalyseur, les hydrocarbures qu'on veut transformer, en présence d'hydrogène, à des températures et des pressions élevées. Le rôle de l'hydrogène consiste en particulier à retarder la formation de dépôts de coke sur le catalyseur.

La charge à traiter peut être une coupe d'essence de distillation directe, une essence de craquage, etc...

Le catalyseur que l'on désire régénérer provient soit d'un réservoir dans lequel il a été accumulé avant que l'on procède à une régénération, soit du réacteur où s'est faite la réaction ; ce réacteur étant axial ou radial, pouvant être à lit fixe, à lit fluide, à lit bouillonnant, à lit mobile, etc... Lorsqu'il y a plusieurs réacteurs, par exemple à lit fixe ou à lit mobile, en série ou en parallèle, de type axial ou radial ou des deux types à la fois, le catalyseur peut provenir d'un seul de ces réacteurs (donc de celui des réacteurs dont on désire régénérer le catalyseur) ou de plusieurs de ces réacteurs à la fois. Si la charge à traiter traverse un ou plusieurs réacteurs à lit mobile, elle peut, avant le passage dans le ou les réacteurs à lit mobile, traverser d'abord un ou plusieurs réacteurs en série ou en parallèle, à lit fixe, de type axial ou radial, de préférence radial ; dans ce cas, le catalyseur à régénérer provient soit de l'un au moins des réacteurs à lit mobile (en particulier lorsqu'il y en a plusieurs disposés en série, le catalyseur à régénérer provient du dernier des réacteurs traversé par la charge si le catalyseur s'écoule

progressivement à travers chacun des réacteurs à lit mobile n circulant ainsi à travers chaque réacteur à lit mobile de la série), soit de l'un au moins des réacteurs en lit fixe qui précèdent le ou les réacteurs à lit mobile, soit de plusieurs à la fois de ces réacteurs à lit fixe ou mobile.

L'état actuel de la technique fait que pour l'hydroconversion des hydrocarbures, on utilise de moins en moins fréquemment des catalyseurs bifonctionnels n'ayant qu'un seul métal, en général le platine, comme agent hydrogénant-déshydrogénant.

Afin de rendre les réactions plus sélectives, d'augmenter les rendements en produits désirés, d'augmenter la longueur du cycle entre deux régénérations et d'avoir des catalyseurs ayant une très longue durée de vie totale avec une bonne activité et sélectivité, nous avons été conduits à utiliser des catalyseurs plus complexes comportant en plus du platine, au moins un autre métal du groupe VIII et/ou au moins un autre métal sous forme, par exemple, d'oxydes, de sulfures ou d'autres dérivés des dits métaux, capables de conférer au catalyseur monométallique du départ les propriétés recherchées, à savoir : a) l'allongement de la durée du cycle par inhibition des réactions de condensation et polymérisation déshydrogénantes qui conduisent à la formation de dépôts de coke. Ces dépôts désactivent le catalyseur en rendant inaccessibles aux réactifs les sites actifs du catalyseur, b) une augmentation de la durée de vie totale ; en effet, en se combinant avec le ou les métaux de base, pour donner des alliages de point de fusion plus élevé ou en constituant des obstacles à l'acheminement, les particules métalliques additionnelles empêchent ou au moins retardent le frittage, c'est à dire le grossissement des cristallites de métal actif qui à la longue entraînerait une perte notable et même prohibitive de l'activité catalytique par diminution de la surface métallique active, c) une amélioration de la sélectivité ; en effet, les composés additionnels sont capables d'inhiber en grande partie certaines réactions parasites telles que l'hydrocracking ; cette réaction parasite produit des gaz qui diminuent les rendements, d) une augmentation de la capacité de retarder ou de rendre plus difficile le départ des halogènes fixés sur la surface du catalyseur ; ce dernier conservant ainsi plus longtemps ses propriétés acides.

La présente invention se rapporte à un procédé de régénération d'un catalyseur de conversion d'hydrocarbures comprenant notamment, comme on le verra plus en détail ci-dessous, un ou plusieurs métaux nobles du groupe VIII de la classification périodique, associés ou non à un ou plusieurs métaux ou éléments, oxydes, sulfures et/ou autres dérivés des dits métaux ou éléments et d'un support approprié facilitant leur dispersion. Le catalyseur, régénérable selon le procédé de l'invention, peut également contenir une faible proportion d'autres agents favorisant et modulant l'action catalytique tels que l'anhydride borique, la silice, les halogènes, les halogénures, etc...

La désactivation d'un catalyseur d'hydroconversion d'hydrocarbures, contenant des métaux nobles ou non, résulte en général de l'action unitaire ou combinée de trois facteurs qui sont :

- a) le dépôt de résidus carbonés sur le catalyseur,
- b) le frittage ou diminution de surface active des métaux,
- c) la perte d'halogène du catalyseur qui se traduit aussi par une diminution d'activité.

Cette désactivation constitue un problème courant dans les raffineries et il est donc nécessaire de régénérer périodiquement les dits catalyseurs en vue d'éliminer le coke qui se dépose sur les surfaces catalytiquement actives, étant donné que le coke déposé masque les sites actifs et met ceux-ci hors d'atteinte des molécules réactionnelles, ce qui conduit à l'inactivité du catalyseur.

Dans le procédé de régénération du catalyseur selon l'invention, celui-ci est successivement :

- a) soumis à une combustion à l'aide d'un gaz renfermant de l'oxygène moléculaire,
- b) soumis à une oxychloration simultanément au moyen d'un gaz renfermant de l'oxygène moléculaire et au moyen d'un halogène, d'un composé halogéné, par exemple, un hydracide halogéné ou un halogénure d'alkyle ou d'un mélange d'halogène et d'un composé halogéné,

c) soumis à un traitement final à l'aide d'un gaz renfermant une concentration forte d'oxygène moléculaire.

On peut procéder, par exemple, de deux façons :

5 - ou bien en opérant dans une zone de régénération dans laquelle le catalyseur à régénérer circule sous la forme d'un lit mobile. Au cours de la descente du catalyseur à l'intérieur de la zone de régénération, le catalyseur passe successivement à travers trois zones distinctes correspondant à chacune des trois étapes du procédé de régénération,

10 - ou bien en opérant dans une zone de régénération dans laquelle le catalyseur à régénérer est disposé en lit fixe. Le catalyseur est alors régénéré en lit fixe en trois étapes successives.

15 Après avoir mis éventuellement hors service un ou plusieurs des réacteurs utilisés, on les balaie avec un gaz inerte en vue d'éliminer les hydrocarbures et l'hydrogène du réacteur. Comme gaz inerte, on peut utiliser de l'azote, etc...

Les conditions détaillées du procédé de régénération sont les suivantes :

20 . La première étape correspond à la combustion des dépôts de coke. Cette opération est réalisée par l'injection d'air dans un mélange inerte (composé, par exemple, d'azote et de gaz carbonique), ce mélange inerte servant de diluant thermique. La teneur en oxygène dans le gaz de régénération injecté est de préférence comprise entre 0,01 et 1 % en volume. L'air injecté est consommé par la combustion  
25 des dépôts de coke et la fin de la combustion se détecte aisément par l'augmentation de la teneur en oxygène dans le gaz sortant du régénérateur et également par la disparition du front de flamme (plan horizontal où se produit la combustion) qui se propage de haut en bas du lit catalytique. La combustion est réalisée à une température moyenne  
30 comprise de préférence entre 350 et 550 °C et sous une pression comprise, par exemple, entre 1 et 15 kg/cm<sup>2</sup>.

On règle la température de combustion en contrôlant la concentration de l'oxygène, la température des gaz à l'entrée du

réacteur, ainsi que la vitesse des gaz de manière à maintenir une température, au niveau du front de flamme, qui soit inférieure à celle u il y aurait début de frittage, en général inférieure à 700 °C, de préférence aux environs de 450 °C. On maintient ce passage de gaz le  
5 temps suffisant pour éliminer le coke se trouvant sur le catalyseur. On peut de cette manière éliminer pratiquement tout le coke.

Dans le cas où la combustion s'effectuerait dans le ou les réacteurs, l'"air" pour la combustion sera introduit à l'entrée du premier réacteur de manière que la combustion progresse du premier  
10 réacteur vers le dernier, dans l'ordre. Dans le cas du réacteur à écoulement radial, il peut être plus approprié et plus rapide d'injecter le gaz comburant à l'entrée du dernier réacteur (celui-ci étant généralement le plus volumineux prend le plus de temps à brûler et dans ce cas, il brûle dès le début).

15 En général, on peut réduire la quantité de coke restant sur le catalyseur aux environs de 0,5 % en poids en 20 heures de régénération et en dessous de 0,1 % en 50 heures.

. La deuxième étape correspond à l'oxyhalogénéation du catalyseur ; pour réaliser cette oxyhalogénéation, on augmente la teneur  
20 en oxygène du gaz de régénération admis dans le régénérateur jusqu'à une valeur comprise entre 1 et 3 % en volume en introduisant simultanément un composé à base d'halogène (chlore ou fluor), c'est à dire soit un halogène (chlore ou fluor notamment), soit un hydracide halogéné (par exemple HF ou HBr), soit encore, un halogénure d'alkyle renfermant  
25 1 à 6 atomes de carbone par molécule, par exemple le chloroforme, le chlorure de butyle tertiaire, le fluorure de cyclohexyle, le fluorure d'isopropyle, le fluorure de butyle tertiaire, le dichlorodifluorométhane, et de préférence le tétrachlorure de carbone ; la proportion d'halogénure d'alkyle est telle que cet halogénure d'alkyle puisse  
30 être capable de former 0,5 à 1,2 % en poids d'un dérivé halogéné d'alumine par rapport au catalyseur soumis à la régénération. On peut également utiliser des mélanges de composés halogénés, par exemple un mélange de chlore et d'acide chlorhydrique, ou mieux un mélange de tétrachlorure de carbone et d'acide chlorhydrique, ce dernier mélange  
35 renfermant environ 5 à 60 % d'acide chlorhydrique et 95 à 40 % de tétrachlorure de carbone. On peut également utiliser d'autres composés halogénés, par exemple des composés tels que le chlorure de thionyle

ou le chlorure de nitrosyle, le chlorure ou le fluorure d'ammonium, des acides organiques halogénés tels que l'acide monochloracétique et l'acide trichloracétique, u tout autre composé équivalent.

5 L'oxyhalogénéation est effectuée à une température moyenne comprise entre 350 et 550 °C et sous une pression comprise entre, environ, 1 et 15 kg/cm<sup>2</sup>. La durée de ce traitement peut être comprise par exemple, entre 20 minutes et 3 heures. En général elle est d'environ 1 heure.

10 . La troisième étape finale de régénération correspond à l'oxydation du catalyseur : pour la réaliser, on augmente encore la teneur en oxygène de gaz de régénération admis dans le régénérateur jusqu'à une valeur comprise entre 3 et 20 % en volume et on maintient ensuite le régénérateur à une température moyenne comprise entre 350 et 550 °C et une pression moyenne comprise entre 1 et 15 kg/cm<sup>2</sup>. La 15 durée de cette opération est comprise, par exemple, entre 30 minutes et 6 heures et de préférence entre 40 minutes et 2 heures. En général elle est d'environ 2 heures.

Après la troisième étape, le régénérateur est purgé à l'azote, puis mis par exemple sous hydrogène en équilibre de pression 20 avec la zone de réaction dans lequel le catalyseur va être injecté. Le catalyseur est ensuite stocké ou immédiatement transvasé du régénérateur vers un réacteur à travers tout un système de vannes adequat. Mais avant d'être introduit dans un réacteur, ou en tête de réacteur, le catalyseur, en général, est d'abord réduit, par un courant d'hydrogène, 25 à une température, par exemple, comprise entre 350 et 550 °C, et à une pression comprise, par exemple, entre 3 et 25 kg/cm<sup>2</sup>, de préférence entre 5 et 20 kg/cm<sup>2</sup>. (La sulfuration du catalyseur dans les cas où il peut être nécessaire d'en faire une, pourra être effectuée dans cet espace ou en tête du réacteur lui-même).

30 Dans la présente invention, on a donc découvert que le procédé de régénération de catalyseur décrit ci-dessus s'applique à toutes sortes de catalyseurs utilisés habituellement soit pour les réactions de reforming (ou reformage), soit pour les réaction d'"Aromi- 35 zing", c'est à dire des réactions de production d'hydrocarbures aromatiques.

Dans les réactions de reforming, la charge est par exemple un naphta distillant entre environ 60 °C et environ 220 °C, (en particulier un naphta de distillation directe). Les coupes pétrolières qu'on utilise en général dans les procédés de reforming catalytique sont constituées par des paraffines normales, des isoparaffines, des hydrocarbures naphténiques et aussi parfois des hydrocarbures aromatiques. Les conditions générales des réactions de reforming catalytique sont généralement les suivantes : la température moyenne des zones de réaction est comprise entre, environ 450 et 580 °C, la pression est comprise entre environ 5 et 20 kg/cm<sup>2</sup>, la vitesse est comprise entre 0,5 et 10 volumes de charge liquide par volume de catalyseur et le taux de recyclage est compris entre 1 et 10 moles d'hydrogène par mole de charge.

Dans les réactions d'"Aromizing" (procédé de production d'hydrocarbures aromatiques de haute pureté, notamment de benzène, de toluène et de xylènes), la charge est constituée d'essences "straight run" ou de steam-cracking ; la charge est donc en général soit constituée d'essences insaturées comportant des dioléfinés et des monooléfinés qui devront être d'abord éliminées par exemple par hydrogénation sélective, soit constituée d'essences saturées renfermant notamment des hydrocarbures naphténiques et/ou paraffiniques.

Les réactions d'"Aromizing" sont effectuées à une température comprise entre 400 et 600 °C, sous une pression comprise entre 1 et 30 kg/cm<sup>2</sup>. Le débit volumétrique horaire de charge liquide est compris entre environ 0,1 et 10 fois le volume de catalyseur ; le rapport molaire hydrogène/hydrocarbures est compris entre environ 0,5 et 20.

Le catalyseur des réactions de reforming et des réactions d'"Aromizing" est généralement un catalyseur bifonctionnel, c'est à dire comportant une fonction acide (le support) et une fonction déshydrogénante ; la fonction acide est apportée par des composés acides tels que les alumines et les alumines chlorées et/ou fluorées, ou autres composés similaires parmi lesquels on peut mentionner les silice-alumines, les silice-magnésies, les silices, les silices-thorines, les alumines-magnésies, etc... La fonction déshydrogénante est apportée par au moins un métal, et de préférence au moins deux métaux. Eventuellement, le catalyseur renferme en outre 0,1 à 10 % d'un halogène (chlore ou fluor par exemple) en poids par rapport au



soutien du catalyseur.

Le procédé de régénération décrit précédemment s'applique notamment à des catalyseurs de reforming et d'"Aromizing", renfermant (toutes les teneurs indiquées dans la suite de ce texte sont exprimées en poids par rapport au soutien du catalyseur) au moins un métal de la famille du platine, c'est à dire un métal noble choisi parmi le platine, le palladium, l'iridium, le ruthénium, l'osmium et le rhodium, la teneur totale en métaux nobles étant comprise entre 0,1 et 2 %.

On peut citer les combinaisons métalliques suivantes, de préférence déposées sur alumine, le catalyseur renfermant en outre jusqu'à 10 % d'un halogène :

- . Platine - Ruthénium
- . Platine - Iridium
- . Platine - Iridium - Ruthénium
- . Iridium - Ruthénium
- . Platine - Rhodium
- . Platine - Osmium
- . Platine - Palladium
- . Iridium - Rhodium

Le procédé de régénération décrit ci-dessus est réalisable aussi pour des catalyseurs de reforming renfermant les combinaisons métalliques suivantes (entre parenthèses, on indique la fourchette de la teneur métallique, cette teneur étant, comme indiqué plus haut, exprimée en poids par rapport au soutien du catalyseur ; de préférence le soutien est l'alumine ; de préférence le catalyseur renferme 0,1 à 10 % d'un halogène en poids par rapport au soutien) :

. Platine (0,005 à 1 %) - Iridium (0,005 à 1 %) et zinc (0,005 à 10 %)

. Platine - Thallium ; Platine - Indium ; Platine - Iridium - Thallium ; Platine - Iridium - Indium ; 0,005 à 5 % de Thallium ou d'Indium)

. Platine (0,005 à 1 %) - Iridium (0,005 à 1 %) et au moins un troisième élément métallique (0,005 à 5 %) choisi parmi le lanthane, le cérium, le prasodyme, le néodyme, le samarium, l'euprasiu, le

gadolinium, le terbium, le dysprosium, l'holmium, l'erbium, le thulium, l'ytterbium et le lutetium.

(On citera plus particulièrement les combinaisons :

- 5                   . Platine - Iridium - Lanthane
- . Platine - Iridium - mélange de Néodyme, de Praséodyme et de Lanthane
- . Platine - Iridium - Samarium
- . Platine - Iridium - Europium
- 10                  . Platine - Iridium - Gadolinium
- . Platine - Iridium - Dysprosium
- . Platine - Iridium - Ytterbium).

- 15                 . Platine (0,005 à 1 %) - Iridium (0,005 à 1 %) et au moins un troisième élément métallique (0,005 à 5 %) choisi parmi le scandium, l'yttrium, l'actinium, le titane, le zirconium, l'hafnium, le thorium, le germanium, l'étain, le plomb, l'uranium, le protoactinium, le gallium, l'arsenic, le vanadium et le technétium.

(On citera plus particulièrement ici, les combinaisons :

- 20                  . Platine - Iridium - Scandium
- . Platine - Iridium - Yttrium
- . Platine - Iridium - Titane
- . Platine - Iridium - Hafnium
- . Platine - Iridium - Germanium
- . Platine - Iridium - Etain
- . Platine - Iridium - Plomb
- 25                  . Platine - Iridium - Gallium
- . Platine - Iridium - Arsenic).

- 30                  . Platine (0,005 à 1 %) - Zirconium (0,005 à 1 %) ou Titane (0,005 à 1 %) ou Chrome (0,005 à 1 %) et éventuellement au moins un troisième élément métallique (0,005 à 5 %) choisi parmi le lanthane, le cérium, le praséodyme, le néodyme, le samarium, l'euporium, le gadolinium, le terbium, le dysprosium, l'holmium, l'erbium, le thulium, l'ytterbium et le lutetium.

(On citera plus particulièrement les combinaisons :

- . Platine - Zirconium ou Titane u Chrome - Lanthane
- . Platine - Zirconium ou Titane ou Chrome - Néodyme
- . Platine - Zirconium ou Titane ou Chrome - Praséodyme
- . Platine - Zirconium ou Titane ou Chrome - Samarium
- . Platine - Zirconium ou Titane ou Chrome - Europium).

Le procédé de régénération convient encore pour des catalyseurs de reforming renfermant des combinaisons métalliques telles que les suivantes, déposées de préférence sur alumine, le catalyseur renfermant jusqu'à 10 % d'un halogène :

- . Niobium ou Tantale (0,1 à 30 %) déposé sur alumine
- . Platine - Niobium ou Tantale (0,005 à 5 %)
- . Platine (0,005 à 1 %) - Iridium (0,005 à 1 %) - Niobium (0,005 à 5 %)

. Platine (0,005 à 1 %) - Manganèse (0,005 à 5 %) et éventuellement Iridium (0,005 à 1 %)

. Iridium (0,005 à 1 %) - Cuivre ou Argent ou Manganèse ou Or (0,005 à 5 %)

. un métal de la famille du platine (0,005 à 1 %), notamment le platine, le palladium et le rhodium, et 0,005 à 2 % d'un métal choisi parmi le gallium, le plomb, l'étain, le germanium, le rhénium, l'uranium, le nickel, le magnésium, le bismuth, le cadmium, le samarium et le cérium.

. Platine (0,005 à 1 %) - Rhodium ou Osmium (0,005 à 1 %) et au moins un métal (0,005 à 5 %) choisi parmi le cuivre, l'argent, l'or, le fer, la gallium, l'indium, le thallium, le thorium, le cérium, le samarium, le lanthane, le zinc, le cadmium, le titane, le zirconium, le cobalt, le nickel, l'iridium, le palladium, le chrome, le tungstène, le molybdène, le manganèse, le rhénium, le germanium et l'étain.

(On citera notamment les combinaisons métalliques suivantes :

- . Platine - Rhodium - Cobalt
- . Platine - Rhodium - Fer
- . Platine - Rhodium - Palladium
- . Platine - Rhodium - Or

- . Platine - Rhodium - Cuivre
- . Platine - Osmium - Palladium
- . Platine - Osmium - Argent
- . Platine - Osmium - Iridium
- 5 . Platine - Rhodium - Chrome
- . Platine - Rhodium - Manganèse
- . Platine - Rhodium - Molybdène
- . Platine - Rhodium - Rhénium
- . Platine - Rhodium - Germanium
- 10 . Platine - Rhodium - Etain
- . Platine - Rhodium - Samarium
- . Platine - Rhodium - Zirconium
- . Platine - Osmium - Thorium
- . Platine - Osmium - Manganèse
- 15 . Platine - Osmium - Etain
- . Platine - Osmium - Germanium
- . Platine - Osmium - Zinc).

Le procédé de régénération convient également pour des catalyseurs de reforming contenant les combinaisons telles que les suivantes, le support étant de préférence l'alumine et le catalyseur renfermant jusqu'à 10 % d'halogène :

. Platine (0,005 à 1 %) - Ruthénium (0,005 à 1 %) et 0,005 à 5 % d'un troisième métal choisi parmi le vanadium, le niobium, le titane, le chrome, le tungstène, le molybdène, le fer, le cobalt, le nickel, l'osmium, le rhodium, le palladium, le cuivre, l'argent, l'or, le germanium, l'étain, le plomb, le zirconium, l'hafnium, le manganèse, le rhénium, l'arsenic, le bismuth, l'antimoine, le zinc, le cadmium, le mercure, le gallium, l'indium, le thallium, le thorium, l'uranium, le lanthane, le cérium, le néodyme, le praséodyme, le samarium, l'euporium, le gadolinium, le terbium, le dysprosium, l'holmium et l'erbium.

. Platine (0,005 à 1 %) - Iridium (0,005 à 1 %) - Manganèse (0,005 à 5 %) et 0,005 à 5 % d'un métal choisi parmi le germanium, l'étain et le plomb.

35 . au moins un métal (0,001 à 2 %) choisi parmi le platine, le palladium, l'iridium, le ruthénium, le rhodium et l'osmium et un couple de métaux choisis parmi le manganèse, le rhénium, le germanium, l'étain et le plomb (0,01 à 10 % de chaque métal).

(On peut citer les combinaisons :

- . Platine - Germanium - Manganèse
- . Platine - Rhénium - Manganèse
- . Platine - Etain - Manganèse
- . Platine - Plomb - Manganèse
- . Platine - Germanium - Rhénium
- . Platine - Plomb - Rhénium
- . Platine - Germanium - Etain
- . Platine - Plomb - Etain
- . Platine - Plomb - Germanium).

Le procédé de régénération décrit ci-dessus convient également pour régénérer des catalyseurs d'"Aromizing" renfermant les combinaisons métalliques suivantes (0,005 à 2 % de chaque métal) :

- . Rhénium - Tungstène
- . Rhénium - Molybdène
- . Platine - Tungstène
- . Iridium - Tungstène
- . Ruthénium - Tungstène
- . Platine - Molybdène
- . Platine - Rhénium
- . Iridium - Rhénium
- . Ruthénium - Rhénium
- . Ruthénium - Molybdène
- . Ruthénium - Tungstène
- . Palladium - Rhénium

. Rhénium et un deuxième métal choisi parmi le gallium, l'indium, le thallium, le germanium, le plomb, l'antimoine et le bismuth, et éventuellement un troisième métal noble de la famille du platine.

(Citons plus particulièrement les combinaisons suivantes :

- . Rhénium - Etain
- . Rhénium - Gallium
- . Rhénium - Germanium
- . Rhénium - Indium
- . Rhénium - Antimoine

5

- . Palladium - Rhénium - Germanium
- . Palladium - Rhénium - Etain
- . Platine - Tungstène - Gallium
- . Platine - Tungstène - Antimoine
- . Iridium - Molybdène - Thallium
- . Iridium - Molybdène - Indium

De préférence, le support de ces catalyseurs est l'alumine, le catalyseur renfermant de préférence jusqu'à 10 % d'un halogène).

10. On citera encore parmi les catalyseurs d'"Aromizing" régénérables par le procédé selon l'invention, les catalyseurs renfermant les combinaisons métalliques suivantes (le support étant de préférence l'alumine, le catalyseur renfermant de préférence jusqu'à 10 % d'un halogène) :

15. . Platine (0,005 à 2 %) - Cobalt (0,05 à 1 %) - un métal choisi parmi l'iridium, le rhodium et le ruthénium (0,005 à 1 %) et au moins un quatrième métal (0,005 à 1 %) choisi parmi le cuivre, le manganèse, l'argent et l'or.

(On peut citer les combinaisons suivantes :

20. . Platine - Iridium - Cobalt - Cuivre  
 . Platine - Rhodium - Cobalt - Cuivre  
 . Platine - Ruthénium - Cobalt - Cuivre  
 . Platine - Iridium - Cobalt - Manganèse  
 . Platine - Rhodium - Cobalt - Manganèse  
 . Platine - Ruthénium - Cobalt - Manganèse  
 25. . Platine - Ruthénium - Cobalt - Argent  
 . Platine - Rhodium - Cobalt - Or).

30. . Platine (0,01 à 5 %) - au moins un métal choisi parmi le cuivre, l'argent, l'or, le cadmium et le manganèse (0,0001 à 1 %) et éventuellement au moins un métal choisi parmi l'iridium, le ruthénium, le rhodium, le palladium et l'osmium (0,001 à 1 %).

(Citons par exemple les combinaisons :

. Platine - Iridium - Cuivre

- . Platine - Iridium - Argent
- . Platine - Iridium - Or
- . Platine - Ruthénium - Cadmium
- . Platine - Ruthénium - Manganèse
- 5 . Platine - Rhodium - Or
- . Platine - Rhodium - Cuivre
- . Platine - Palladium - Cuivre
- . Platine - Palladium - Argent
- . Platine - Cuivre
- 10 . Platine - Argent
- . Platine - Or

Ces combinaisons sont également utilisables dans les réactions de reforming).

L'exemple suivant illustre l'invention.

15 EXEMPLE

Un catalyseur commercial a été désactivé au cours d'un long cycle de reformage d'une essence ayant les caractéristiques suivantes :

- paraffines 46 % en poids
- naphthènes 39 % en poids
- 20 - aromatiques 15 % en poids
- point 50 % ASTM > 120 °C.

Les conditions de marche du cycle étaient les suivantes :

- NOR 98
- VVH 1,7
- 25 - P 28 bars.

Au début du cycle, la température moyenne du réacteur était de 460 °C pour atteindre 535 °C en fin de cycle.

Au cours de ce cycle, le dit catalyseur a servi à traiter 32 m<sup>3</sup> de charge par kg de catalyseur.

30 Le catalyseur utilisé était un catalyseur bimétallique qui

contenait en poids 0,35 % de Pt, 0,01 de Ruthénium et 1,10 % de Chlore. Le support était de l'alumine.

A la fin du cycle, la teneur en chlore n'était que de 0,40 %.

5 L'unité a été arrêtée à la fin du cycle et on a procédé à la procédure de régénération du catalyseur comme suit.

10 On a commencé par éliminer les matières charbonneuses, encrassant le catalyseur, par combustion. Cette combustion se fait en faisant circuler à travers le lit catalytique de l'azote contenant de l'oxygène dont la teneur, en volume, était de 0,4 % par rapport à l'azote. La température du gaz comburant, ainsi que celle du lit catalytique étaient de 370 °C. La combustion démarre et on règle le débit de gaz de telle sorte que la température de front de combustion ne dépasse pas 450 °C.

15 On augmente ensuite progressivement la teneur en oxygène des gaz jusqu'à une teneur maxima de 3 % et en augmentant progressivement la température jusqu'à 500 °C.

Le catalyseur, après combustion, contient, en poids :

- 20
- carbone 0,1 %
  - soufre 0,02 %
  - chlore 0,08 %.

On procède ensuite à l'étape d'oxychloration (oxyhalogénéation).

25 On porte la température du lit catalytique à 510 °C et on fait passer au travers de ce lit un gaz contenant 2 % d'oxygène et on injecte alors à l'entrée du réacteur, un dérivé chloré organique (tétrachlorure de carbone) en quantité telle que la teneur en chlore du catalyseur soit portée à une valeur comprise entre 1 % et 1,3 %. Le temps utilisé pour cette addition a été d'une demi-heure.

30 Ensuite, on a porté la teneur en oxygène des gaz à 5 % en volume, et on maintient la circulation de ces gaz à 510 °C pendant 4 heures.



Le catalyseur, ensuite, est alors réduit à l'hydrogène ; puis on en prélève des échantillons pour analyse et on démarre un nouveau cycle de reformage sous les mêmes conditions opératoires que pour le premier cycle. Pour obtenir le même NOR 98, la température du réacteur est de 505 °C et la durée de vie en volume traitée jusqu'à 530 °C est de 30 m<sup>2</sup>/kg de cata.

Sur le tableau qui suit, on présente les résultats d'analyse obtenus avec ce catalyseur ainsi que ceux obtenus avec deux autres catalyseurs bimétalliques dont les teneurs en éléments métalliques sont indiquées sur le dit tableau.

catalyseur composition en pds	catalyseur neuf		catalyseur désactivé		catalyseur régénéré	
	Cl % en pds	Cristal- lites Å	Cl % en pds	Cristal- lites Å	Cl % en pds	Cristal- lites Å
0,3 % Pt 0,01 Ru	1,1	12	0,4	200	1,2	10
0,3 Pt 0,01 Ir	1,15	13	0,4	200	1,25	15
0,3 Pt 0,01 Rh	1,10	10,5	0,5	200	1,20	12

On voit, d'une part, que les catalyseurs régénérés selon l'invention, récupèrent leur teneur en chlore et, d'autre part, que les cristallites des métaux, retrouvent des dimensions convenables pour que le catalyseur ait une bonne activité et une bonne sélectivité.

(Tous les détails concernant l'appareillage et le processus à mettre en oeuvre pour déterminer la dimension des cristallites, se trouvent dans la littérature et, par exemple, dans Fréel, J. Catalysis 25 p. 149; 1972, ou dans Boudart et Benson, J. Catalysis 4, 704, 1965).

Pour tous les autres catalyseurs bi ou polymétalliques cités ci-dessus, on obtient des résultats comparables aussi bien pour la teneur finale en halogène, après recharge en chlore, que pour les dimensions des cristallites des métaux ; ces dimensions, dans tous les cas, étant comprises entre 10 et 25 Å environ.

REVENDEICATIONS

1) Procédé de régénération d'un catalyseur utilisé pour le r formage catalytique ou pour les réactions de production d'hydrocarbures aromatiques de haute pureté, caractérisé en ce que le catalyseur à régénérer est successivement :

a) soumis à une combustion à l'aide d'un gaz renfermant de l'oxygène moléculaire, cette combustion étant réalisée à une température moyenne comprise entre 350 et 550 °C, sous une pression comprise entre 1 et 15 kg/cm<sup>2</sup> au moyen d'un gaz dont la teneur en volume en oxygène est comprise entre 0,01 et 1 %,

b) soumis à une oxychloration simultanément  $\alpha$ ) au moyen d'un gaz renfermant de l'oxygène moléculaire et  $\beta$ ) au moyen d'au moins une substance choisie dans le groupe constitué par les halogénés, les hydracides halogénés, les halogénures d'alkyle, les halogénures de thionyle et de nitrosyle, le chlorure et le fluorure d'ammonium et les acides organiques halogénés,

c) soumis à un traitement final à l'aide d'un gaz renfermant de l'oxygène, et en ce que le catalyseur régénéré est réduit en présence d'un courant d'hydrogène.

2) Procédé selon la revendication 1, dans lequel dans l'étape b), on utilise un gaz renfermant de l'oxygène moléculaire et simultanément un halogénure d'alkyle, seul ou en mélange avec un hydracide halogéné.

3) Procédé selon la revendication 2 dans lequel l'halogénure d'alkyle est le tétrachlorure de carbone.

4) Procédé selon la revendication 2, dans lequel dans la régénération, la combustion (a) est réalisée à une température moyenne comprise entre 350 et 550 °C, sous une pression comprise entre 1 et 15 kg/cm<sup>2</sup> au moyen d'un gaz dont la teneur en volume en oxygène est comprise entre 0,01 et 1 %, dans lequel l'oxychloration (b) est réalisée à une température moyenne comprise entre 350 et 550 °C, sous une pression comprise entre 1 et 15 kg/cm<sup>2</sup>, au moyen d'un gaz dont la teneur en oxygène, en volume, est comprise entre 1 et 3 % et d'un composé dont

la proportion en halogénure d'alkyle est telle que cet halogénure d'alkyle puisse être capable de former 0,5 à 1,2 % en poids d'un dérivé halogéné d'alumine par rapport au catalyseur soumis à la régénération et dans lequel le traitement final à l'oxygène (c) est

5 réalisé à une température comprise entre 350 et 550 °C, sous une pression comprise entre 1 et 15 kg/cm<sup>2</sup>, au moyen d'un gaz dont la teneur en oxygène, en volume est comprise entre 3 et 20 %.

